

УДК 535.36:536.4

УЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ ДВУКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО СВЕТОРАССЕЯНИЮ

Л. В. Вайнштейн, Л. Л. Чайков

Проведено сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных интенсивностей двукратного рассеяния света. Предложен надежный метод оценки интенсивности двукратного и многократного рассеяния в экспериментах по светорассеянию.

При измерениях интенсивности рассеяния света вблизи критических точек, например, критических точек расслаивания растворов, в области критической опалесценции многократное рассеяние может вносить существенные ошибки в результаты измерений. Подавляющую долю многократного рассеяния составляет двукратное.

Первые расчеты интенсивности двукратного рассеяния выявили основные закономерности такого рассеяния [1 – 4]. Эти закономерности нашли экспериментальное подтверждение [3, 4]. Несколько позже были сделаны расчеты для конкретных экспериментальных условий, а именно для измерений под углом 90° [5] и для любых углов рассеяния при регистрации рассеянного света детектором со щелевой диафрагмой [6] и с круглыми диафрагмами без линзы перед фотоумножителем [7, 8]. Авторы [6 – 8] указывают на удовлетворительное согласие результатов своих расчетов с экспериментальными данными в диапазоне $k_0 r_c \geq 0.8$. Здесь k_0 – волновой вектор падающего света, а r_c – радиус корреляции параметра порядка (в растворах – концентрации). В экспериментах обнаружилось, что при $k_0 r_c < 0.7$ это согласие значительно хуже.

Появившийся недавно новый метод расчета двукратного и многократного рассеяния требует, к сожалению, сверхбыстродействующей вычислительной техники и поэтому не всегда применим на практике [9].

Цель настоящей работы – экспериментально определить интенсивности поляризованного $I_{VV}^{(2)}$ и деполаризованного $I_{VH}^{(2)}$ двукратного рассеяния света в растворе, сравнить полученные данные с результатами расчета $I_{VV}^{(2)}$ и $I_{VH}^{(2)}$ и на основе проведенного

сравнения предложить практически применимый способ учета интенсивности двукратного рассеяния при измерениях интенсивности светорассеяния в растворах в широком интервале температур в обычных условиях эксперимента. То есть когда исследуется однократное рассеяние в цилиндрической кювете с помощью сфокусированного лазерного возбуждающего света и фотоумножителя с объективом и с диафрагмой перед катодом.

Наша экспериментальная установка, описанная в [10], соответствовала этим условиям. Вертикально поляризованный луч одномодового *He-Ne* лазера мощностью до 40 мвт фокусировался линзой с $f = 300$ мм в цилиндрическую кювету внутренним диаметром 2.1 см, наполненную раствором. Кювета находилась в области каустики, и объем, освещенный возбуждающим светом, представлял собой цилиндр радиусом $r_1 = 0.26$ мм, пересекающий ось кюветы.

Кювета располагалась на столике гониометра соосно с осью вращения алидады, на которой располагался фотоумножитель с оптической системой.

Перед катодом ФЭУ располагалась диафрагма диаметром 0.189 мм. На эту диафрагму объективом (фокус $f = 50$ мм) отображался возбуждающий луч, проходящий через центр кюветы. Расстояние от диафрагмы до главной плоскости объектива составляло 90 мм, от второй главной плоскости до центра кюветы – 112 мм. На объективе располагалась апертурная диафрагма ϕ 1 мм, перед объективом – поляризатор. Объем в поле зрения ФЭУ также представлял собой цилиндр радиусом $r_2 = 0.115$ мм, и также пересекал ось кюветы.

Часть возбуждающего луча ответвлялась на фотоэлемент для контроля мощности лазера. Это позволяло определять отношение измеренной интенсивности рассеяния в растворе к интенсивности рассеяния в толуоле $I_{тол}$. Коэффициент преломления толуола практически совпадает с коэффициентом преломления исследуемого раствора, что облегчает сравнение интенсивностей. ФЭУ вместе с оптической системой можно было смещать по вертикали на известную высоту h . Это давало возможность определить высотную зависимость интенсивности многократного рассеяния $I^{(2)}(h)$.

Точность термостатирования и относительного измерения температуры составляла 0.02°C . Измерения проводились в растворе гваякол-глицерин с добавлением воды ($\sim 2\%$ объемных воды в глицерине), имеющем замкнутую область расслаивания и две критические точки [11], разность температур между которыми составляла $\Delta T = T_{ВКТР} - T_{НКТР} = 2.48^\circ\text{C}$. Здесь $T_{ВКТР}$ и $T_{НКТР}$ – температуры верхней и нижней критических точек расслаивания.

Подчеркнем, что в настоящей работе измерялась не абсолютная интенсивность рас-

сеянного света, а ее отношение к интенсивности света, рассеянного толуолом. Необходимый для расчетов коэффициент поляризованного рассеяния раствора R_p определялся из отношения интенсивностей однократного рассеяния $I_{VV}^{(1)}$ в нашем растворе и в толуоле, при каждой температуре под несколькими углами рассеяния. При этом принималось, что коэффициент рассеяния в толуоле $R_T = 1.28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ [12].

Величина r_c определялась при каждой температуре из измерений полуширины Γ центральной поляризованной Рэлеевской линии и температурных зависимостей вязкости и показателя преломления [13]. Значения r_c определялись также из угловой зависимости $I_{VV}^{(1)}(\theta)$ и всегда оказывались в хорошем согласии с величинами r_c , полученными из Γ .

Общие формулы для расчетов интенсивности двукратного рассеяния приведены в [6–8]. Практически расчет сводится к следующим операциям: а) вычислению проекций вектора поляризации падающего света на плоскость, перпендикулярную направлению рассеяния при первичном и вторичном актах рассеяния, б) учету индикатрисы рассеяния (функции Орнштейна–Цернике) и в) интегрированию по объемам первичного и вторичного рассеяния.

Освещенный лазером и наблюдаемый фотоумножителем объемы представляют собой цилиндры длиной L_1 и L_2 с площадью основания $S_1 = \pi r_1^2$ и $S_2 = \pi r_2^2$ соответственно. Оси этих цилиндров пересекают вертикальную ось кюветы и их смещение по высоте $h > r_1 + r_2$ (рис. 1). Тогда

$$I_{VV}^{(2)}(h) = A \int_{-L_1/2}^{L_1/2} dl_1 \int_{-L_2/2}^{L_2/2} dl_2 \frac{(\rho^2 - h^2)^2}{\rho^6 \varphi} \exp[-\sigma(L - l_2 + l_1 + \rho)] \quad (1)$$

$$I_{VH}^{(2)}(h) = A \sin^2 \theta h^2 \int_{-L_1/2}^{L_1/2} dl_1 \int_{-L_2/2}^{L_2/2} dl_2 \frac{l_1^2}{\rho^6 \varphi} \exp[-\sigma(L - l_2 + l_1 + \rho)]. \quad (2)$$

Здесь индексы V и H означают вертикальную и горизонтальную поляризацию падающего (первый индекс) и регистрируемого (второй индекс) света; l_1 и l_2 – расстояние от оси кюветы до точки первичного и вторичного рассеяния, $\rho^2 = l_1^2 + l_2^2 + h^2$, σ – коэффициент экстинкции, θ – угол рассеяния.

$$\varphi = \left[1 + 2k_0^2 r_c^2 \left(1 + \frac{l_1}{\rho} - \frac{l_2}{\rho} \cos \theta \right) \right] \cdot \left[1 + 2k_0^2 r_c^2 \left(1 - \frac{l_2}{\rho} + \frac{l_1}{\rho} \cos \theta \right) \right], \quad A = I_0 R_p^2 S_1 S_2 / X^2,$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего света, X – расстояние от точки рассеяния до объектива.

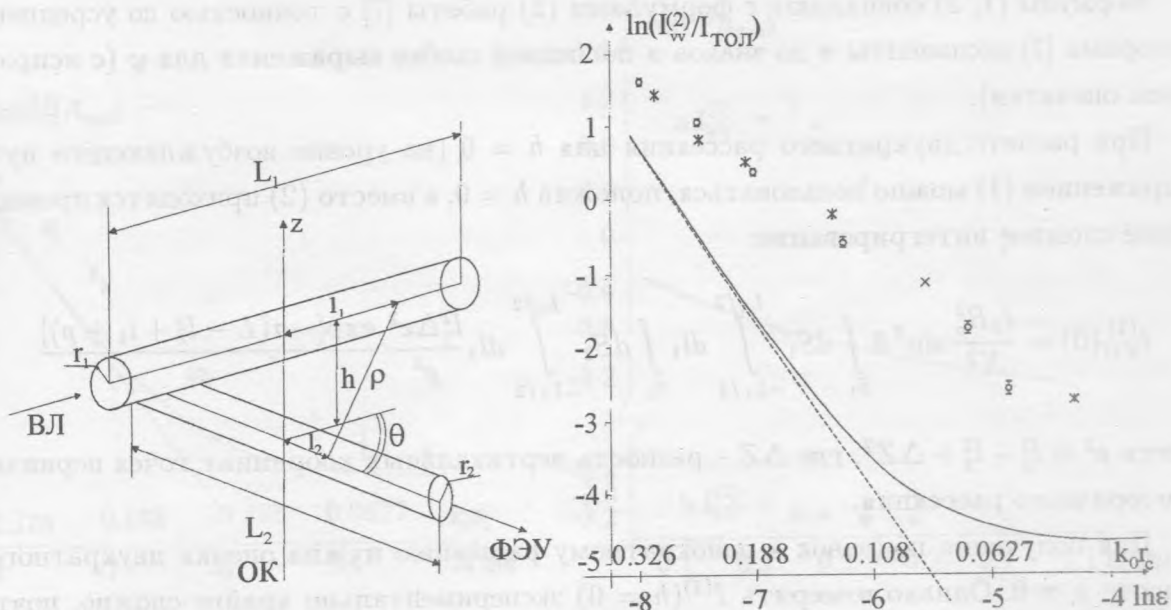


Рис. 1. Расположение освещенного и наблюдаемого объемов в эксперименте. ОК – ось цилиндрической кюветы. ВЛ – направление возбуждающего лазерного луча. L_1, r_1 – длина и радиус объема, освещенного возбуждающим лучом. ФЭУ – направление к диафрагме фотомножителя. L_2, r_2 – длина и радиус объема, попадающего в поле зрения фотомножителя. h – смещение по высоте. l_1, l_2 – переменные, по которым ведется интегрирование в (1, 2, 4). θ – угол рассеяния.

Рис. 2. Температурная зависимость $I_{VV}^{(2)}(\epsilon)/I_{\text{гол}}$ на расстоянии $= 0.575$ мм по высоте от возбуждающего луча. $\epsilon = (T - T_{\text{НКТ}})(T - T_{\text{ВКТ}})/T_{\text{НКТ}}T_{\text{ВКТ}}$, где $T_{\text{НКТ}}$ и $T_{\text{ВКТ}}$ – температуры критических точек в $^{\circ}\text{K}$. Результаты измерений: x – ниже НКТ; o – выше ВКТ. Пунктирная линия – результат расчета по формуле (1); сплошная кривая – результат расчета с учетом "фонового" $I_{VV}^{(2)}_{\text{фон}}$.

Интенсивность однократного рассеяния в растворе и толуоле равна

$$I_{VV}^{(1)} = I_0 R_p v / X^2 \frac{1}{1 + q^2 r_c^2} \quad I_{VV}^{(1)}_{\text{гол}} = I_0 R_{\text{гол}} v / X^2, \quad (3)$$

где $|q| = |k_0 - k_s| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta$; k_0, k_s – волновые вектора падающего и рассеянного света; n – показатель преломления; $v \approx \pi r_2^2 r_1$ – объем однократного рассеяния.

Поскольку измеряется и рассчитывается отношение двукратного рассеяния к однократному, то величины I_0 и X^2 сокращаются.

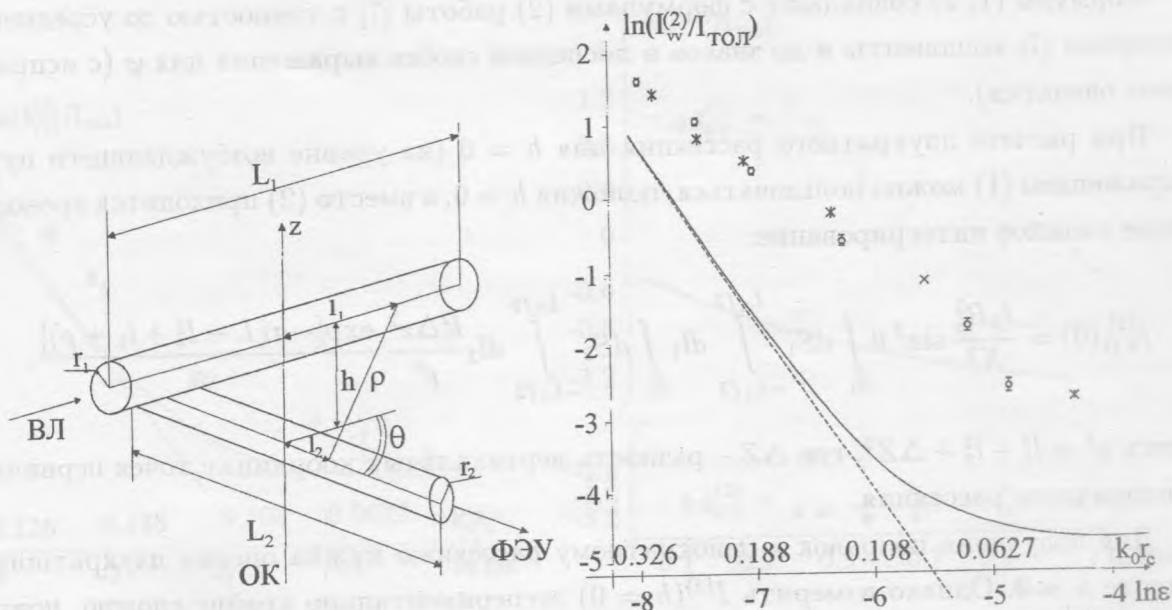


Рис. 1. Расположение освещенного и наблюдаемого объемов в эксперименте. ОК – ось цилиндрической кюветы. ВЛ – направление возбуждающего лазерного луча. L_1 , r_1 – длина и радиус объема, освещенного возбуждающим лучом. ФЭУ – направление к диафрагме фотоумножителя. L_2 , r_2 – длина и радиус объема, попадающего в поле зрения фотоумножителя. h – смещение по высоте. l_1 , l_2 – переменные, по которым ведется интегрирование в (1, 2, 4). θ – угол рассеяния.

Рис. 2. Температурная зависимость $I_{VV}^{(2)}(\epsilon)/I_{\text{гол}}$ на расстоянии = 0.575 мм по высоте от возбуждающего луча. $\epsilon = (T - T_{\text{НКТ}})(T - T_{\text{ВКТ}})/T_{\text{НКТ}}T_{\text{ВКТ}}$, где $T_{\text{НКТ}}$ и $T_{\text{ВКТ}}$ – температуры критических точек в $^{\circ}\text{K}$. Результаты измерений: x – ниже НКТ; o – выше ВКТ. Пунктирная линия – результат расчета по формуле (1); сплошная кривая – результат расчета с учетом "фонового" $I_{VV}^{(2)}\phi_{\text{ок}}$.

Интенсивность однократного рассеяния в растворе и толуоле равна

$$I_{VV}^{(1)} = I_0 R_p v / X^2 \frac{1}{1 + q^2 r_c^2} \quad I_{VV_{\text{гол}}}^{(1)} = I_0 R_{\text{гол}} v / X^2, \quad (3)$$

где $|q| = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta$; \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_s – волновые вектора падающего и рассеянного света; n – показатель преломления; $v \approx \pi r_2^2 r_1$ – объем однократного рассеяния.

Поскольку измеряется и рассчитывается отношение двукратного рассеяния к однократному, то величины I_0 и X^2 сокращаются.

Формулы (1, 2) совпадают с формулами (2) работы [7] с точностью до усредненной авторами [7] экспоненты и до знаков в последней скобке выражения для φ (с исправлением опечатки).

При расчете двукратного рассеяния для $h = 0$ (на уровне возбуждающего пучка) выражением (1) можно пользоваться, положив $h = 0$, а вместо (2) придется проводить более сложное интегрирование:

$$I_{VH}^{(2)}(0) = \frac{I_0 R_p^2}{X^2} \sin^2 \theta \int_{S_1} dS_1 \int_{-L_1/2}^{L_2/2} dl_1 \int_{S_2} dS_2 \int_{-L_2/2}^{L_2/2} dl_2 \frac{l_1^2 \Delta z^2 \exp[-\sigma(L - l_2 + l_1 + \rho)]}{\rho^6 \varphi}. \quad (4)$$

Здесь $\rho^2 = l_1^2 + l_2^2 + \Delta Z^2$, где ΔZ – разность вертикальных координат точек первичного и вторичного рассеяния.

Для получения поправок к однократному рассеянию нужна оценка двукратного на высоте $h = 0$. Однако измерить $I^{(2)}(h = 0)$ экспериментально крайне сложно, поэтому сравнение экспериментальных и расчетных значений $I^{(2)}$ проводилось для $h = 0.46$ мм и $h = 0.575$ мм (рис. 2, 3). На рис. 2 приведены результаты экспериментального измерения и расчета температурной зависимости $I_{VV}^{(2)}/I_{тол}$. Измерения проводились на расстоянии $h = 0.575$ мм выше и ниже уровня возбуждающего луча. Результат расчета по формуле (1) представлен пунктирной прямой. Видно, что результаты расчета отличаются от данных эксперимента в 2 раза при $k_0 r_c = 0.326$ и в 60 раз при $k_0 r_c = 0.0625$. Мы попытались при расчете дополнительно учесть, во-первых, фоновое двукратное рассеяние, слабо зависящее от температуры, а также вклады вертикально поляризованных составляющих двукратно деполяризованного рассеяния и рассеяния, деполяризованного в первичном и поляризованного во вторичном актах рассеяния. Оказалось, однако, что вклад последних составляет $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ от $I_{VV}^{(2)}$, рассчитанного по формуле (1). "Фоновая" часть $I_{VV\phi\text{он}}^{(2)}/I_{тол} = 8.47 \cdot 10^{-3}$, определенная по рассеянию в толуоле, заметно влияет на результат расчета (сплошная кривая), но не обеспечивает согласия с экспериментом.

То же самое относится и к деполяризованному рассеянию $I_{VH}^{(2)}/I_{тол}$ на уровне $h = 0.46$ мм (рис. 2), хотя различие эксперимента и расчета по формуле (2) несколько меньше: в 1.5 раза при $k_0 r_c = 0.326$ и в 20 раз при $k_0 r_c = 0.0625$. Влияние "фонового" рассеяния $I_{VH\phi\text{он}}^{(2)}/I_{тол} = 2.36 \cdot 10^{-3}$ здесь также заметнее.

На рис. 3 представлена высотная зависимость $I_{VV}^{(2)}/I_{тол}$ (а) и $I_{VH}^{(2)}/I_{тол}$ (б) при $k_0 r_c = 0.217$. Измерить $I^{(2)}$ при $h < r_1 + r_2 = 0.375$ мм невозможно. Но и в диапазоне $0.4 < h < 1.15$ мм заметно, что экспериментально измеренная величина $I_{VV}^{(2)}(h)/I_{тол}$ растет

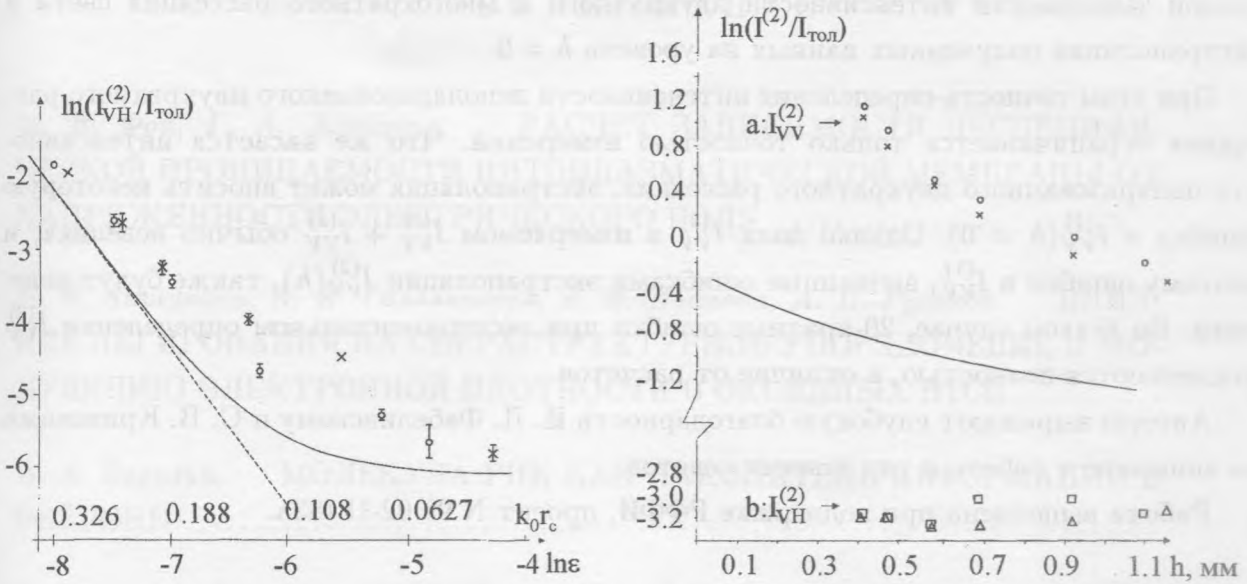


Рис. 3. Температурная зависимость $I_{VH}^{(2)}(\epsilon)/I_{тол}$ на расстоянии $h = 0.46$ мм по высоте от возбуждающего луча. Результаты измерений: \times – ниже НКТ, \circ – выше ВКТ. Пунктирная линия – результат расчета по формуле (2). Сплошная кривая – результат расчета по формуле (2) с учетом "фонового" $I_{VH\phiон}^{(2)}$.

Рис. 4. Высотная зависимость $I^{(2)}(h)$ при $k_0 r_c = 0.217$. а) $I_{VV}^{(2)}(h)/I_{тол}$: \times – ниже возбуждающего луча; \circ – выше луча. Сплошная кривая – результат расчета по (1) с учетом $I_{VV\phiон}^{(2)}$. б) $I_{VH}^{(2)}(h)/I_{тол}$: Δ – ниже луча; \square – выше луча. Результат расчета по формуле (2) с учетом $I_{VH\phiон}^{(2)}$: $Ln(I_{VH}^{(2)}(h)/I_{тол}) \approx const = -3.785$.

с уменьшением h много быстрее, чем рассчитанная, и отличается от последней в 2.7 раза при $h = 1.15$ мм и в 6.5 раз при $h = 0.4$ мм. Что же касается $I_{VH}^{(2)}(h)/I_{тол}$, то эта величина (как измеренная, так и рассчитанная) практически не зависит от h , хотя расчет дает значение в 1.8 раза меньше, чем эксперимент.

Полученные экспериментальные данные и их сравнение с результатами расчетов показывают, что формулы (1), (2), (4) даже с учетом "фонового" рассеяния не дают возможности достаточно точно рассчитать интенсивность двукратного рассеяния, как поляризованного, так и деполаризованного, во всяком случае в диапазоне $k_0 r_c < 0.4$.

Единственным надежным и практически применимым методом определения интенсивности двукратного и многократного рассеяния нам представляется измерение вы-

сотной зависимости интенсивности двукратного и многократного рассеяния света и экстраполяция полученных данных на уровень $h = 0$.

При этом точность определения интенсивности деполяризованного двукратного рассеяния ограничивается только точностью измерений. Что же касается интенсивности поляризованного двукратного рассеяния, экстраполяция может вносить некоторую ошибку в $I_{VV}^{(2)}(h = 0)$. Однако доля $I_{VV}^{(2)}$ в измеряемом $I_{VV}^{(1)} + I_{VV}^{(2)}$ обычно невелика, и поэтому ошибки в $I_{VV}^{(1)}$, вызванные ошибками экстраполяции $I_{VV}^{(2)}(h)$, также будут невелики. Во всяком случае, 20-кратные ошибки при экспериментальном определении $I_{VV}^{(2)}$ исключаются полностью, в отличие от расчетов.

Авторы выражают глубокую благодарность И. Л. Фабелинскому и С. В. Кривохижа за внимание к работе и ряд ценных советов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект N 99-02-18483а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Oxtoby D. W., Gelbart W. M. J. Chem. Phys., **60**, 3359 (1974).
- [2] Лакоза Е. Л., Чалый А. В. ЖЭТФ, **67**, 1050 (1974).
- [3] Gray A. J., Chang R. F. Phys. Rev. A, **12**, N 6, 2594 (1975).
- [4] Reith L. A., Swinney H. L. Phys. Rev. A, **12**, N 3, 1094 (1975).
- [5] Beysens D., Zalczerg G. Opt. Comm., **26**, N 2, 172 (1978).
- [6] Shanks J. C., Sengers J. V. Phys. Rev. A, **38**, N 2, 885 (1988).
- [7] Аджемьян Л. В., Аджемьян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П. Оптика и спектроскопия, **46**, N 5, 967 (1979).
- [8] Аджемьян Л. В., Аджемьян Л. Ц., Зубков Л. А., Романов В. П. ЖЭТФ, **78**, N 3, 1051 (1980).
- [9] Bailey A. E., Cannall D. S. Phys. Rev. E, **50**, N 6, 4853 (1994).
- [10] Вайнштейн Л. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ДАН, **369**, N 6, 752 (1999).
- [11] Кривохижа С. В., Луговая О. А., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ЖЭТФ, **89**, N 1(7), 85 (1985).
- [12] Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., Наука, 1965, 511 с.
- [13] Кривохижа С. В., Луговая О. А., Фабелинский И. Л., и др. ЖЭТФ, **103**, N 1, 115 (1993).

Поступила в редакцию 24 октября 2001 г.